

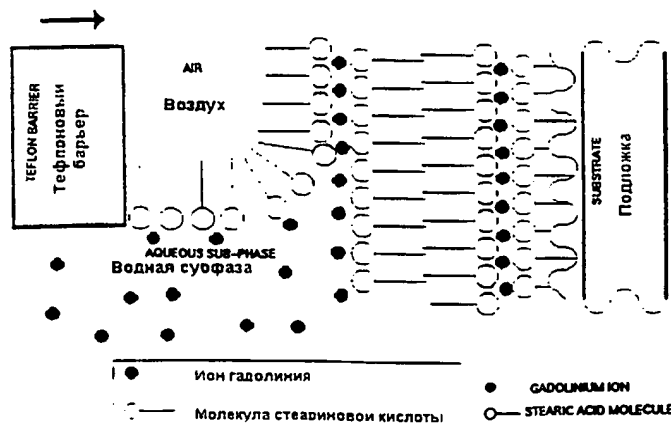


МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В ОТВЕТСТВИИ
С ДОГОВОРОМ О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(51) Международная классификация изобретения ⁶ : H01F 10/10, H01F 41/14	A1	(11) Номер международной публикации: WO 98/10442 (43) Дата международной публикации: 12 марта 1998 (12.03.98)
(21) Номер международной заявки: PCT/RU97/00150 (22) Дата международной подачи: 14 мая 1997 (14.05.97) (30) Данные о приоритете: 96117410 6 сентября 1996 (06.09.96) RU (71) Заявитель (для всех указанных государств, кроме US): АОЗТ «ТЕТРА» [RU/RU]; 103064 Москва, ул. Старая Басманная, д. 38/2 (RU) [AOZT "TETRA", Moscow (RU)]. (72) Изобретатели; и (75) Изобретатели / Заявители (только для US): BOHR, Jakob [DK/DK]; Gl. Strandvej 47, DK-3050 Humlebaek (DK). ГУДОШНИКОВ Сергей Александрович [RU/RU]; 142092 Троицк, Московской обл., Октябрьский пр., д. 17, кв. 58 (RU) [GUDOSHNIKOV, Sergei Alexandrovich, Troitsk (RU)]. КОКШАРОВ Юрий Алексеевич [RU/RU]; 141008 Мытищи, Московской обл., Ново-Мытищинский пр., д. 23/7, кв. 36 (RU) [KOKSHAROV, Jury Alexeevich, Mytischy (RU)]. СНИГИРЁВ Олег Васильевич [RU/RU]; 113535 Москва, 3 Дорожный проезд, д. 5, корп. 2, кв. 53 (RU) [SNIGIREV, Oleg Vasilievich, Moscow (RU)]. ТИ-		ШИН Александр Металлинович [RU/RU]; 142092 Троицк, Московской обл., Микрорайон «В», д. 49, кв. 114 (RU) [TISHIN, Alexandr Metallinovich, Troitsk (RU)]. ХОМУТОВ Геннадий Борисович [RU/RU]; 117393 Москва, ул. Пилюгина, д. 12, корп. 1, кв. 251 (RU) [KHOMUTOV, Gennady Borisovich, Moscow (RU)]. (74) Агент: ЗАО «ЮРИДИЧЕСКАЯ ФИРМА ГОУЛИНГ, СТРАТИ И ХЕНДЕРСОН»; 103104 Москва, Б.Палашевский пер., д. 3, офис 2 (RU) [GOWLING, STRATHY & HENDERSON, Moscow (RU)]. (81) Указанные государства: AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, евразийский патент (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), европейский патент (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), патент ARIPO (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG), патент OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Опубликована С отчетом о международном поиске.

(54) Title: THIN-FILM MAGNETIC MATERIAL AND METHOD FOR MAKING THE SAME

(54) Название изобретения: ТОНКОПЛЁНОЧНЫЙ МАГНИТНЫЙ МАТЕРИАЛ И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКОПЛЁНОЧНОГО МАГНИТНОГО МАТЕРИАЛА



(57) Abstract

The present invention relates to a thin-film magnetic material comprising an organic metal compound in the shape of a molecular layered structure of the Langmuir-film type. This film includes a number $N \geq 1$ of ordered two-dimensional mono-layers of metal ions, wherein said metal ions are chosen from metals from the rare-earth group, preferably gadolinium. The minimum thickness of the thin-film material corresponds to that of one Langmuir mono-layer and is equal to 25 Å when using stearic acid. The thickness of one mono-atomic magnetic layer of magnetic metal ions corresponds to the size of the metal atom used therein. The magnetic ordering of the material may be carried out in a wide range of temperatures, while said material exhibits highly stable magnetic characteristics and has a homogeneous structure. The method for producing this thin-film material comprises introducing into an aqueous phase weak and charged complexons, including monodentates such as acetate, as well as z -valence metal ions, provided that $z \geq 3$. The ions together with the monodentate weak and charged complexons form neutral and low-charge complexes, whereby during the adsorption of multiple-charge metal cations said complexes prevent the formation of a surface electrical charge on the Langmuir monolayer as well as the formation of a volumic charge in the Langmuir-Blodgett films to be formed. A non-soluble mono-layer of amphiphilic molecules is formed at the separation limit of the air-water phase, wherein said mono-layer is compressed until its compressibility factor reaches a minimal value. Langmuir-Blodgett mono-layered or multi-layered films are further formed using conventional methods.

Тонкопленочный магнитный материал представляет собой металлоорганическое соединение, выполненное в виде слоистой молекулярной структуры ленгмюровской пленки с включенными в нее $N \geq 1$ упорядоченными двумерными монослоями ионов металлов, при этом в качестве ионов металлов используют редкоземельные металлы, в частности гадолиний. Минимальная толщина тонкопленочного материала соответствует толщине одного ленгмюровского монослоя и при использовании стеариновой кислоты составляет 25 Е. При этом толщина одного монокристаллического магнитного слоя магнитных ионов металла соответствует размеру атома используемого металла. Магнитное упорядочение в заявляемом материале имеет место в широком диапазоне температур. Материал обладает высокой стабильностью магнитных свойств и однородностью структуры.

Способ получения тонкопленочного материала заключается в том, что в водную фазу вводят слабые заряженные комплексоны, в том числе монодентатные (например, ацетат), и ионы z -валентных металлов, где $z \geq 3$. Ионы образуют со слабыми монодентатными заряженными комплексами нейтральные и слабо заряженные комплексы, препятствующие образованию при адсорбции мультислойных катионов металла электрического поверхностного заряда на ленгмюровском монослое и объемного заряда в формируемых пленках Ленгмюра-Блоджетт. Затем на границе раздела воздух-водная фаза формируют нерастворимый монослой амфифильных молекул, сжимают монослой до достижения минимального значения коэффициента сжимаемости монослоя, далее известным способом осуществляют формирование моно- или мультислойных пленок Ленгмюра-Блоджетт.

ИСКЛЮЧИТЕЛЬНО ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ИНФОРМАЦИИ

Коды, используемые для обозначения стран-членов РСТ на титульных листах брошюр, в которых публикуются международные заявки в соответствии с РСТ.

AT	Австрия	FI	Финляндия	MR	Мавритания
AU	Австралия	FR	Франция	MW	Малави
BB	Барбадос	GA	Габон	NE	Нигер
BE	Бельгия	GB	Великобритания	NL	Нидерланды
BF	Буркина Фасо	GN	Гвинея	NO	Норвегия
BG	Болгария	GR	Греция	NZ	Новая Зеландия
BJ	Бенин	HU	Венгрия	PL	Польша
BR	Бразилия	IE	Ирландия	PT	Португалия
CA	Канада	IT	Италия	RO	Румыния
CF	Центральноафриканская Республика	JP	Япония	RU	Российская Федерация
BY	Беларусь	KP	Корейская Народно-Демократическая Республика	SD	Судан
CG	Конго	KR	Корейская Республика	SE	Швеция
CH	Швейцария	KZ	Казахстан	SI	Словения
CI	Кот д'Ивуар	LI	Лихтенштейн	SK	Словакия
CM	Камерун	LK	Шри Ланка	SN	Сенегал
CN	Китай	LU	Люксембург	TD	Чад
CS	Чехословакия	LV	Латвия	TG	Того
CZ	Чешская Республика	MC	Монако	UA	Украина
DE	Германия	MG	Мадагаскар	US	Соединенные Штаты Америки
DK	Дания	ML	Мали	UZ	Узбекистан
ES	Испания	MN	Монголия	VN	Вьетнам

Тонкопленочный магнитный материал и способ получения тонкопленочного магнитного материала

Область техники

- 5 Изобретение относится к тонкопленочным магнитным материалам, а также к сверхтонким покрытиям и может быть использовано, например, для разработки функциональных элементов в электронике, нанотехнологии, в устройствах интегральной оптики, нелинейно-оптических системах, магнито-оптических системах, а также для создания элементов магнитной памяти, 10 сверхтонких магнитных покрытий и покрытий с заданными свойствами, в том числе для защиты различных поверхностей.

Предшествующий уровень техники

- Известна ферритовая пленка, изготовленная по способу получения 15 ферритовых пленок (а.с. СССР N 839405 МКИ H01F 10/10), которая может быть использована при изготовлении интегральных схем СВЧ-диапазона, элементов памяти ЭВМ. По данному способу получают пленки ферритов состава NiFe_2O_4 (шпинель) и $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (гранат) толщиной 50-500 мкм на диэлектрических подложках. Плазменно-напыленная пленка имеет 20 однофазную структуру и обладает требуемыми электромагнитными характеристиками. Недостатком ферритовой пленки, полученной этим способом, является то, что пленка не может быть изготовлена достаточно тонкой. Минимальная толщина этой пленки 50 мкм, что не позволяет использовать ее для создания функциональных элементов в 25 нанотехнологии.

- Известен тонкопленочный магнитный материал (а.с. СССР N 1601644, МКИ H01F 10/10), полученный на основе органических соединений и предназначенный для элементов функциональной электроники. Известный материал содержит органическое связующее - аминокислотную 30 кислоту и металл - гадолиний, которые образуют химическое соединение - гексаглициногадолинийсульфат. Его получают химической реакцией водного раствора сульфата гадолиния и глицина. Полученный материал в виде пленки толщиной 0.5-0.6 мкм на различных подложках нетоксичен и обладает гистерезисной петлей, т.е. ферромагнитными свойствами.

Недостатком этого материала является то, что пленки получают из стекловидной массы кислого глицината сульфата гадолиния, высушенного при 100-120° С, в результате чего предельная минимальная толщина полученной пленки составляет 0,5 - 0,6 мкм, что не позволяет использовать ее для создания функциональных элементов в нанотехнологии, кроме этого тонкопленочный магнитный материал не обладает высокой однородностью структуры, что приводит к низкой стабильности ферромагнитных параметров и магнитных свойств.

Известен тонкопленочный магнитный материал на основе пленки Ленгмюра-Блоджетт стеарата марганца и способ получения двумерных магнетиков с использованием метода Ленгмюра-Блоджетт (автор М. Pomerantz, журнал "Surface Science", 1984 г., т.142, стр. 556-570), в котором ленгмюровскую пленку изготавливали стандартным методом, заключавшимся в формировании на границе раздела воздух - водная фаза нерастворимого монослоя амфифильных молекул стеариновой кислоты, сжатии монослоя, вертикальном погружении твердотельной подложки, изготовленной из полированного монокристаллического кремния, в водный раствор с введенными в него ионами марганца. Недостатком этого материала является низкая температура перехода в магнитоупорядоченное состояние (~4 К), что делает практически невозможным его широкое практическое использование.

Раскрытие изобретения

Задачей настоящего изобретения является создание сверхтонкого пленочного магнитного материала, который к тому же должен обладать высокой стабильностью магнитных свойств и однородностью структуры.

Другой задачей данного изобретения является создание способа изготовления сверхтонкого пленочного магнитного материала, обеспечивающего получение пленок с однородными гомогенными по структуре монослоями, обладающих также высокой термостабильностью.

Первая задача решается настоящим изобретением благодаря созданию тонкопленочного магнитного материала, который представляет собой металлорганическое соединение, выполненное в виде слоистой молекулярной структуры ленгмюровской пленки с включенными в нее $N \geq 1$ упорядоченными двумерными монослоями ионов металлов (где N - количество слоев ионов металлов), при этом в качестве ионов металлов

используют ионы редкоземельных металлов, в частности гадолиния. Наряду с ионами редкоземельных металлов в материал могут быть введены ионы и других элементов, таких как щелочные металлы и переходные элементы. В качестве органического соединения могут быть использованы жирные кислоты или амфифильные производные фосфорной кислоты. .

Обладающий указанными особенностями заявляемый тонкопленочный магнитный материал представляет собой сверхтонкую металлоорганическую магнитную пленку, минимальная толщина которой соответствует толщине одного ленгмюровского монослоя и при использовании стеариновой кислоты составляет 25 Е. При этом толщина одного магнитного слоя соответствует размеру атома используемого металла, что составляет физический предел уменьшения толщины магнитного слоя. Магнитное упорядочение в этом материале имеет место при температурах выше комнатной (в случае ионов гадолиния до 470 К), при этом заявляемый тонкопленочный магнитный материал обладает высокой стабильностью магнитных свойств и однородностью структуры.

Способ получения заявляемого тонкопленочного материала заключается в формировании планарной металл-содержащей молекулярной структуры (пленки Ленгмюра-Блоджетт) и включает перенос монослоя органических молекул с поверхности водной фазы на подложку. Схема формирования пленки приведена на фиг. 1. Сущность изобретения заключается в решении проблемы получения высокоупорядоченных однородных пленок Ленгмюра-Блоджетт, содержащих мультивалентные ($z \geq 3$) катионы магнитного металла.

Эта проблема связана с необходимостью формирования высокоупорядоченного исходного монослоя на поверхности водной фазы. Упорядоченность, однородность и стабильность структуры монослоя на границе раздела водная фаза-воздух определяется природой и фазовым состоянием амфифильных молекул, образующих монослой, а также составом водной фазы. Варьирование ионного состава водной субфазы вызывает существенные изменения фазового состояния монослоя, содержащего молекулы, способные менять заряд полярной головы в результате взаимодействия с компонентами водной фазы. Известно, что присутствие двухвалентных ионов (например, марганца) в водной фазе существенно повышает стабильность Ленгмюровского монослоя, сдвигает фазовое

состояние монослоя в сторону твердой фазы (конденсирование монослоя), тем самым уменьшая количество структурных дефектов, повышает термостабильность многослойных пленок Ленгмюра-Блоджетт, содержащих двухвалентные катионы. Такие пленки плавятся при $T \geq 100$ °C и разрушаются при $T \sim 150$ °C. Таким образом, термостабильность пленок, содержащих двухвалентные ионы, недостаточно высока по сравнению с заявляемым материалом.

Важной задачей является формирование однородного гомогенного по структуре монослоя (без одновременного существования в нем доменов различных фаз или различных структур, являющихся по своей сути дефектами структуры монослоя). Неоднородность структуры исходного ленгмюровского монослоя на поверхности водной субфазы в принципе исключает возможность получения высокоупорядоченных пленок Ленгмюра-Блоджетт. Анализ изотерм сжатия монослоев позволяет определить состояние монослоя, структурные и фазовые превращения молекулярной матрицы монослоя при изменении его площади, а также происходящие в результате взаимодействия молекул монослоя с компонентами водной фазы. Эти изменения состояния монослоя проявляются в виде характерных особенностей на изотермах сжатия (фиг.2). Форма изотерм сжатия существенно различается для монослоев, образованных различными по своей природе амфифильными молекулами, а также локализованных на различных субфазах. При сжатии монослоя возможны фазовые и структурные переходы, приводящие к неустойчивости монослоя и неоднородности его структуры. Средняя величина флуктуации объема системы пропорциональна сжимаемости. Для монослоя коэффициент сжимаемости K :

$$K = -1/A \cdot (\partial A / \partial P);$$

где A - площадь монослоя, P - поверхностное давление.

Оптимальные условия для переноса монослоя на подложку выбираются исходя из минимального значения величины K . За счет этого достигается максимально упорядоченная структура монослоя (флуктуации площади A минимальны, т.е. минимальны флуктуации ультраструктуры монослоя и ее дефектность).

Из фиг.2 видно, что взаимодействие трехвалентных ионов гадолиния с монослоем вызывает существенные изменения состояния и свойств последнего. Значительно уменьшается сжимаемость монослоя

(пропорциональная $\partial A / \partial P$), что свидетельствует о его более конденсированной структуре. Характерный сдвиг кривой 2 на фиг.2 относительно кривой 1 (контроль) в область больших величин A обусловлен электростатическими факторами - существенным увеличением поверхностного заряда монослоя в результате адсорбции ионов Gd^{3+} . Водная фаза под ленгмюровским монослоем содержит мультитарядные ионы редкоземельных металлов ($z \geq 3$), при этом происходит адсорбция ионов металла из водной фазы на поверхность ленгмюровского монослоя и возможно существенное увеличение заряда поверхности монослоя. При формировании Ленгмюровской пленки путем перенесения на подложку заряженного монослоя возможно получение не скомпенсированного заряда в слоях пленки, что по мере его накопления в ходе наращивания количества наносимых слоев, приведет к соответствующему увеличению энергии электростатического отталкивания Ленгмюровской пленки и поверхностного монослоя и сделает невозможным дальнейшее эффективное нанесение слоев и приведет к дефектам структуры пленки. Сущность заявляемого способа и его отличие от известных способов заключается в дополнительном формировании в водной фазе нейтральных и/или слабозаряженных комплексов ионов поливалентного металла (например, слабых моодентатных комплексов с ацетатом, цитратом и т.д.). При взаимодействии таких комплексов с ленгмюровским монослоем происходит электронейтральное замещение лигандов (например, ацетата) на центры связывания монослоя, что обеспечивает электронейтральность монослоя в процессе его нанесения и формирование высокоупорядоченных металлсодержащих пленок Ленгмюра-Блоджетт без образования и накопления в них объемного электрического заряда.

С упорядоченной поверхностью монослоя могут взаимодействовать находящиеся в водной фазе противоположно заряженные ионы металла с образованием ионных и координационных связей. Концентрация ионов металлов в водной фазе составляет от 10^{-6} до 10^{-3} М. Монослой с адсорбированными на нем ионами металла поджимается до значений поверхностного давления, соответствующих достижению минимального значения коэффициента сжимаемости монослоя, и переносится на подготовленную твердотельную подложку известным методом Ленгмюра-Блоджетт или его разновидностями. В растворе наряду с введенными ионами

редкоземельных металлов могут присутствовать другие ионы, которые могут адсорбироваться на монослой и также включаться в структуру тонкопленочного магнитного материала. В результате на поверхности твердотельной подложки формируется строго двумерная планарная металлсодержащая лэнгмюровская пленка. Высокая степень упорядоченности молекулярной структуры пленки и двумерный слоистый характер расположения в ней магнитных ионов обеспечивают возникновение в таких пленках новых полезных свойств, существенно отличающих их от соответствующих металлов и других ионных соединений, в частности, высокая анизотропия и возникновение магнитной упорядоченности при относительно высоких температурах.

Получаемые таким способом структуры представляют собой плоские двумерные одноатомные слои магнитных ионов металла, включенных в структуру мультислойных лэнгмюровских пленок из органических амфифильных молекул. При этом ионы металла локализованы в области полярных фрагментов амфифильных молекул, с которыми они образуют комплексы в результате связывания из водной фазы (фиг. 16). Расстояние между слоями полярных групп амфифильных молекул в многослойной структуре лэнгмюровских пленок строго детерминировано строением амфифильных молекул и их упаковкой в структуре мультислойных пленок, которое в случае лэнгмюровских пленок жирных кислот (структуры Y типа) составляет 50 Å. Количество слоев N магнитных ионов в многослойной лэнгмюровской пленке на одной подложке может быть достаточно большим (от 1 до нескольких сотен и более), при этом строго выдерживается параллельность слоев в структуре пленки.

Для целей данного изобретения принципиально важно получение достаточно плотной упаковки адсорбированных магнитных ионов на поверхности монослоя (и, соответственно, в структуре пленки Лэнгмюра-Блоджетт), поскольку от расстояния между ионами металла зависит их взаимодействие и магнитное упорядочение в полученном материале. В связи с этим в качестве амфифильных соединений для формирования лэнгмюровского монослоя с большой плотностью мест связывания целесообразно использование молекул, занимающих на поверхности поджатого монослоя возможно меньшую площадь, таких как жирные кислоты или амфифильные производные фосфорной кислоты (например,

органофосфонаты : organophosphonate, фосфоалканоаты).

В заявляемом способе получения тонкопленочного материала для формирования молекулярной матрицы ленгмюровской пленки используются также молекулы, содержащие полимеризуемые химические группы. После
5 формирования ленгмюровского монослоя и/или металсодержащей пленки Ленгмюра-Блоджетт дополнительно осуществляют полимеризацию молекулярной структуры пленки с целью повышения ее термостабильности и устойчивости.

Существенным отличием и преимуществом заявляемого
10 тонкопленочного магнитного материала по сравнению с традиционными магнитными пленками является принципиальная возможность получения его в виде даже одного упорядоченного двумерного монослоя магнитных ионов, включенных в слоистую молекулярную структуру ленгмюровской пленки, что недостижимо другими методами, включая современные методы
15 молекулярно-лучевой эпитаксии.

Включение в структуру пленок мультивалентных ($Z \geq 3$) катионов металлов, в частности трехвалентных магнитных ионов редкоземельных металлов, обеспечивает высокую стабильность материала. Так, полученные пленки стеарата гадолиния при нагревании до 500 К и последующем
20 охлаждении до комнатной температуры не меняли существенно своих свойств. Тонкопленочный магнитный материал может быть получен на достаточно гладкой твердотельной подложке, обеспечивающей формирование плоских слоев ионов редкоземельных металлов в структуре нанесенных на подложку ленгмюровских пленок.

Общими существенными признаками заявляемого способа и известного являются следующие: в водную фазу вводят ионы металла, формируют на границе раздела воздух - водная фаза нерастворимый монослой амфифильных молекул, сжимают монослой, производят погружение твердотельной подложки в водную фазу с находящимся на поверхности
30 водной фазы монослоем с адсорбированными на него ионами металла водной фазы.

Отличительными существенными признаками заявляемого способа в сравнении с известным являются следующие: в водную фазу дополнительно вводят слабые моновалентные заряженные комплексоны, например, ацетат,
35 причем в водную фазу вводят ионы z -валентных металлов (редкоземельных),

($z \geq 3$), ионы которых образуют со слабыми монодентатными заряженными комплексами нейтральные и слабозаряженные комплексы, а сжатие нерастворимого монослоя осуществляют до достижения минимального значения коэффициента сжимаемости монослоя.

5

Краткое описание фигур и чертежей

Сущность изобретения и достигаемый результат поясняются на следующих чертежах.

На фиг.1а) схематически изображен способ формирования мультислойной металлсодержащей пленки Ленгмюра-Блоджетт; темными кружками обозначены ионы гадолиния, светлыми кружками полярные головы молекул стеариновой кислоты.

На фиг.1б) схематически изображена структура получаемой металлсодержащей пленки Ленгмюра-Блоджетт.

На фиг.2 представлены изотермы сжатия монослоя стеариновой кислоты на водной субфазе: кривая 1- контроль (чистая водная фаза в отсутствие ионов Gd^{3+}); кривая 2 - раствор хлорида гадолиния, концентрация 10^{-4} М, рН = 4,5-4,8; кривая 3 - раствор ацетата гадолиния концентрация 10^{-4} М, рН = 4,5-4,8.

На фиг. 3 изображена температурная зависимость I интенсивности сигнала электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) тонкопленочного материала.

На фиг.4 представлена температурная зависимость ширины ΔH спектра ЭПР тонкопленочного магнитного материала.

На фиг.5 представлена температурная зависимость g-фактора сигнала ЭПР тонкопленочного магнитного материала.

На фиг.6 представлен низкополевой гистерезис спектров микроволнового поглощения, кривая 1 соответствует увеличению магнитного поля от нуля до максимального значения (6 кЭ), кривая 2 соответствует уменьшению магнитного поля от максимального значения до нуля.

Пример осуществления изобретения

Классическими веществами для формирования ленгмюровских монослоев на границе раздела вода-воздух являются жирные кислоты, в частности - стеариновая кислота. Для получения тонкопленочного магнитного

материала был использован раствор стеариновой кислоты ($C_{18}O_2H_{32}$) в хлороформе, концентрация $2 \cdot 10^{-4} M$, который наносился на поверхность сверхчистой воды (полученной на установке MilliQ фирмы Millipore), на поверхность водной субфазы, содержащей растворенный хлорид гадолиния в концентрации $10^{-4} M$ и на поверхность водной субфазы с ацетатом гадолиния концентрации $10^{-4} M$. Величина pH водной субфазы была 4,5-4,8. Через 5 минут, необходимых для испарения хлороформа, монослой поджимался тефлоновым барьером со скоростью $3 A^2/молекулу \cdot мин$. Поверхностное давление в монослое P измерялось с помощью весов Вильгельми.

10 Присутствие в водной фазе ацетата и образование при используемой величине pH монодентатных слабозаряженных комплексов ацетата гадолиния вызывает существенный сдвиг P - A изотермы монослоя в область меньших величин A (эффект "конденсации" монослоя, наблюдающийся для ряда двухвалентных катионов). Это свидетельствует о том, что электростатические

15 взаимодействия при взаимодействии ацетатных комплексов гадолиния с монослоем подавлены, адсорбция ионов гадолиния происходит в ходе электронейтральной замены лигандов (ацетата) на центры связывания монослоя (карбоксильные группы молекул стеариновой кислоты). При этом ионы гадолиния образуют солевые мостики между молекулами стеариновой

20 кислоты, что и приводит к повышению температуры тройной точки монослоя, и переводят монослой в упорядоченное конденсированное состояние.

Монослой стеариновой кислоты, поджатый до величины поверхностного давления $P=30$ мН/м, методом Ленгмюра-Боджетт

25 переносился на твердотельную подложку (полированный кремний) размером 5-30 мм, в процессе переноса поверхностное давление в монослое P поддерживалось постоянным подвижным барьером (схема процесса формирования тонкопленочного материала таким способом представлена на фиг. 1а). Последовательным повторением переноса монослоя с поверхности

30 водной фазы на твердотельную подложку были получены образцы, содержащие 1, 10, 25, 50 и 100 слоев ионов гадолиния, инкорпорированных в слоистую структуру мультислойных пленок Ленгмюра-Блоджетт. Для характеристики магнитных свойств полученного материала был применен метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), (фигуры 3, 4, 5, 6).

35 Спектры ЭПР образцов тонкопленочного материала были получены на

спектрометре ЭПР-4 фирмы "Varian" (США). В случае тонкопленочного материала, полученного путем переноса монослоя с поверхности раствора ацетата гадолиния, спектры ЭПР свидетельствуют о существовании в полученном материале магнитного упорядочения при температурах ниже критической $T_0 = 470$ К, (фиг. 3, 4, 5). Интенсивность сигнала ЭПР, определяемая как произведение амплитуды сигнала ЭПР на квадрат его ширины $(\Delta H)^2$, вблизи T_0 имеет максимум и уменьшается как при увеличении температуры в парамагнитной области ($T > T_0$), так и при понижении температуры в области магнитного упорядочения ($T < T_0$) (фиг. 3). Ширина ΔH сигнала ЭПР гадолиния резко возрастает при приближении к T_0 (фиг. 4). Одновременно наблюдается уменьшение резонансного поля (увеличение g-фактора, фиг. 5). Такое температурное поведение параметров сигнала ЭПР характерно для перехода системы парамагнитных центров - магнитных ионов в магнитоупорядоченное состояние [M. Pomerantz, 1984].

Ниже температуры перехода в тонкопленочном магнитном материале наблюдается зависимость спектра микроволнового поглощения от его начального магнитного состояния. Спектры исходно ненамагниченного материала и материала, побывавшего в значительном ($>0,05$ Тл) магнитном поле, различаются, особенно в области малого внешнего поля, где внешнее и внутреннее (поле намагниченности) поля образца сравнимы по величине. Это различие характеризуется вертикальным смещением ΔZ спектра при нулевом поле (фиг. 6). Кроме того, при $T < T_0$ в материале наблюдается заметная зависимость величины ΔZ от скорости развертки внешнего магнитного поля. Это указывает на малую скорость магнитной релаксации в тонкопленочном магнитном материале, что также характерно для магнитоупорядоченного состояния. Особенности спектров микроволнового поглощения, аналогичные полученным в тонкопленочном магнитном материале, наблюдаются также в ферромагнитных пленках на основе $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (фиг. 6), что подтверждает наличие ферромагнитного упорядочения в заявляемом тонкопленочном магнитном материале. Тонкопленочный магнитный материал, сформированный в виде слоистой молекулярной структуры (пленка Ленгмюра-Блоджетт стеариновой кислоты) с включенными в нее упорядоченными двумерными монослоями ионов магнитного редкоземельного металла гадолиния обладает магнитным упорядочением уже при температуре

ниже 470 К. При этом этот материал обладает высокой стабильностью и однородностью структуры (в том числе высокой упорядоченностью и плотностью упаковки ионов гадолиния в плоскости слоя, среднее расстояние между ионами гадолиния 3,9 Е), а также регулярностью слоистой структуры.

5

Промышленная применимость

Заявляемый способ получения тонких пленок позволяет получать сверхтонкие покрытия со свойствами, изменяющимися определенным образом в зависимости от толщины покрытия. Имеется в виду возможность заданным образом варьировать ионный состав водной фазы под монослоем и получать ЛБ пленки с различными ионами, встроенными заданным образом на определенной глубине многослойной пленки. Покрытия могут применяться для защиты поверхности магнитных дисков, оптических дисков и других поверхностей. Ленгмюровские пленки, содержащие магнитные редкоземельные ионы и обладающие соответствующей магнитной упорядоченностью, могут использоваться в устройствах магнитной записи информации в качестве сверхтонких магнитных пленок, в устройствах интегральной оптики, нелинейно-оптических системах, магнито-оптических системах, а также для разработки функциональных элементов в электронике и нанотехнологии.

20

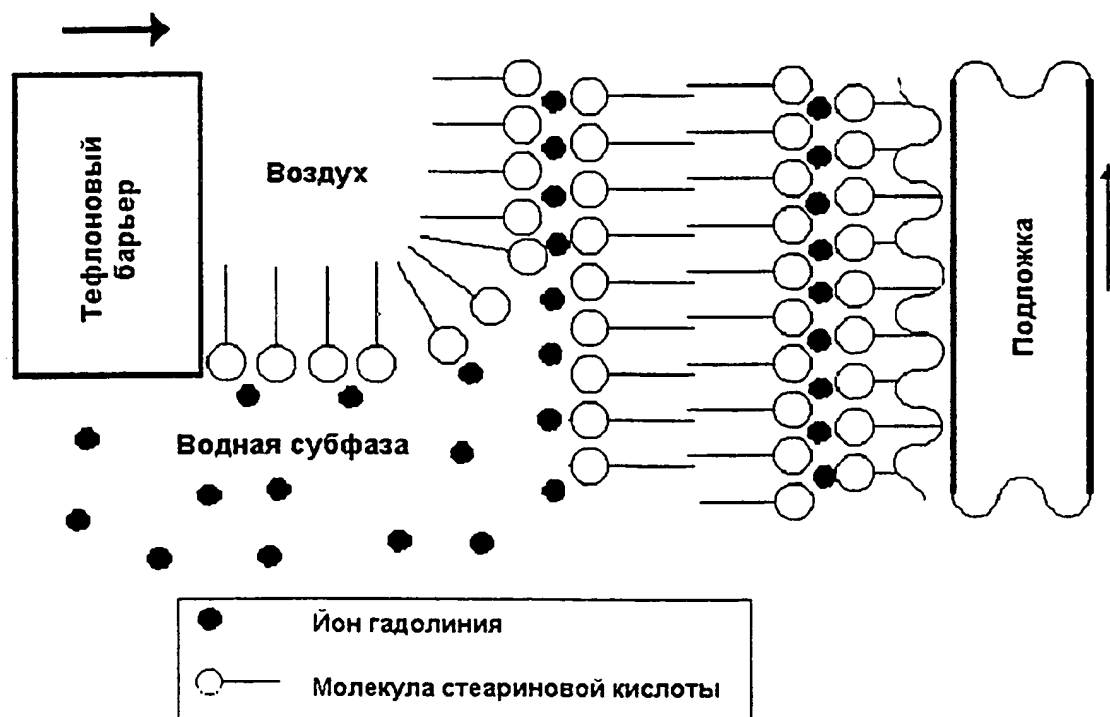
ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Тонкопленочный магнитный материал, содержащий органическое соединение, химически связанное с ионами металла, отличающийся тем, что
5 он выполнен в виде слоистой молекулярной структуры ленгмюровской пленки с включенными в нее $N \geq 1$ упорядоченными двумерными монослоями ионов редкоземельного металла.
2. Тонкопленочный магнитный материал по п. 1., отличающийся тем, что
10 наряду с ионами редкоземельных металлов в него введены ионы других элементов, таких как щелочные металлы и переходные элементы.
3. Тонкопленочный магнитный материал по п. 1. или п. 2., отличающийся тем, что в качестве редкоземельного металла используют гадолиний.
4. Тонкопленочный материал по п. 1., отличающийся тем, что в качестве органического соединения используются жирные кислоты.
- 15 5. Тонкопленочный материал по п. 1., отличающийся тем, что в качестве органического соединения используются амфифильные производные фосфорной кислоты, например, органофосфонаты .
6. Способ получения тонкопленочного магнитного материала, заключающийся в формировании планарной металл-содержащей молекулярной структуры
20 ленгмюровской пленки путем переноса монослоя органических молекул с поверхности водной фазы на подложку, отличающийся тем, что в водную фазу дополнительно вводят слабые заряженные комплексоны, образующие с ионами металла нейтральные и слабо заряженные комплексы.
7. Способ получения тонкопленочного материала по п. 6., отличающийся тем,
25 что в водную фазу дополнительно вводят слабые заряженные монодентатные комплексоны например, ацетат, причем в водную фазу вводят ионы z -валентных металлов, где $z \geq 3$, которые образуют со слабыми монодентатными заряженными комплексами нейтральные и слабозаряженные монодентатные комплексы, препятствующие образованию
30 при адсорбции мультизарядных катионов металла электрического поверхностного заряда на ленгмюровском монослое и объемного заряда в

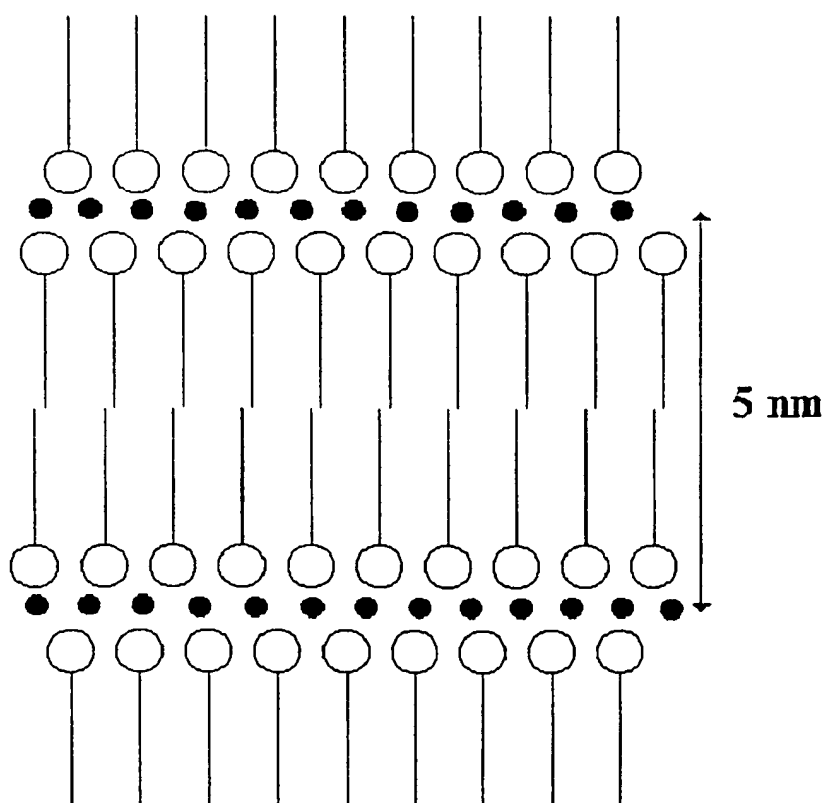
формируемых пленках.

8. Способ получения тонкопленочного материала по п.п. 6 или 7, отличающийся тем, что для формирования молекулярной структуры ленгмюровской пленки используют молекулы, содержащие полимеризуемые химические группы, а после формирования ленгмюровского монослоя и/или 5 металл-содержащей пленки дополнительно осуществляют полимеризацию молекулярной структуры пленки.

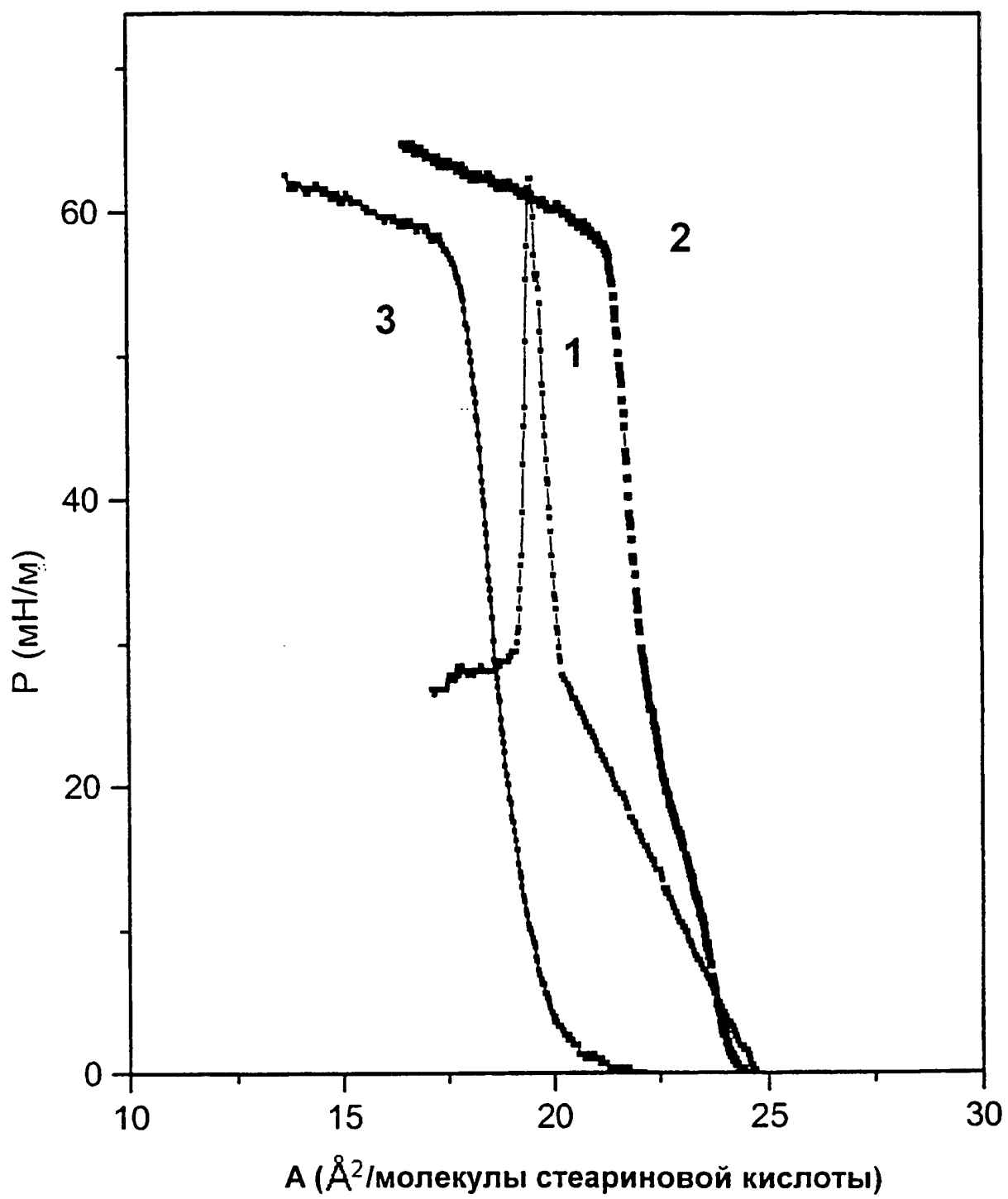
9. Тонкопленочный магнитный материал, полученный способом по любому из пп.6-8.



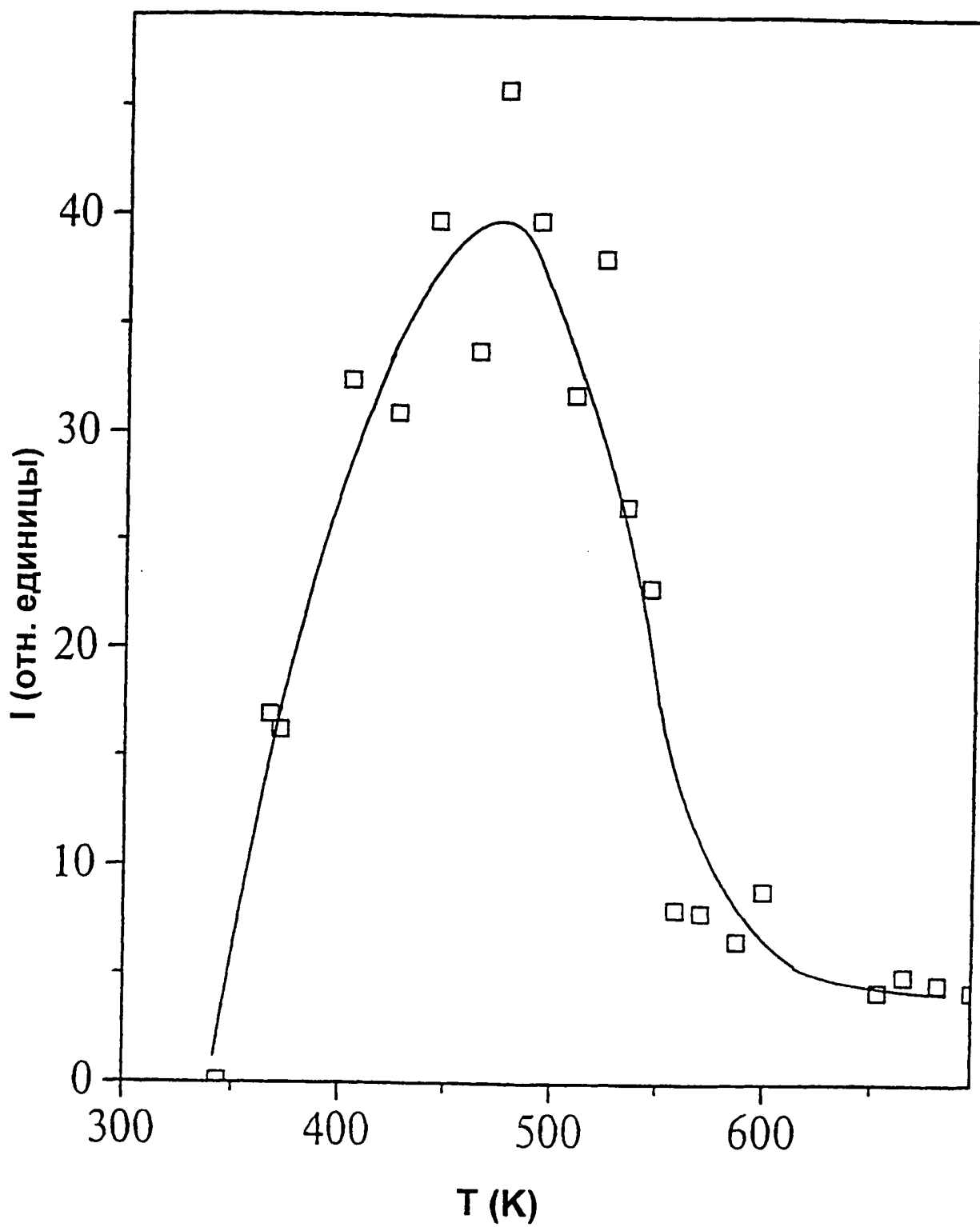
Фиг. 1а



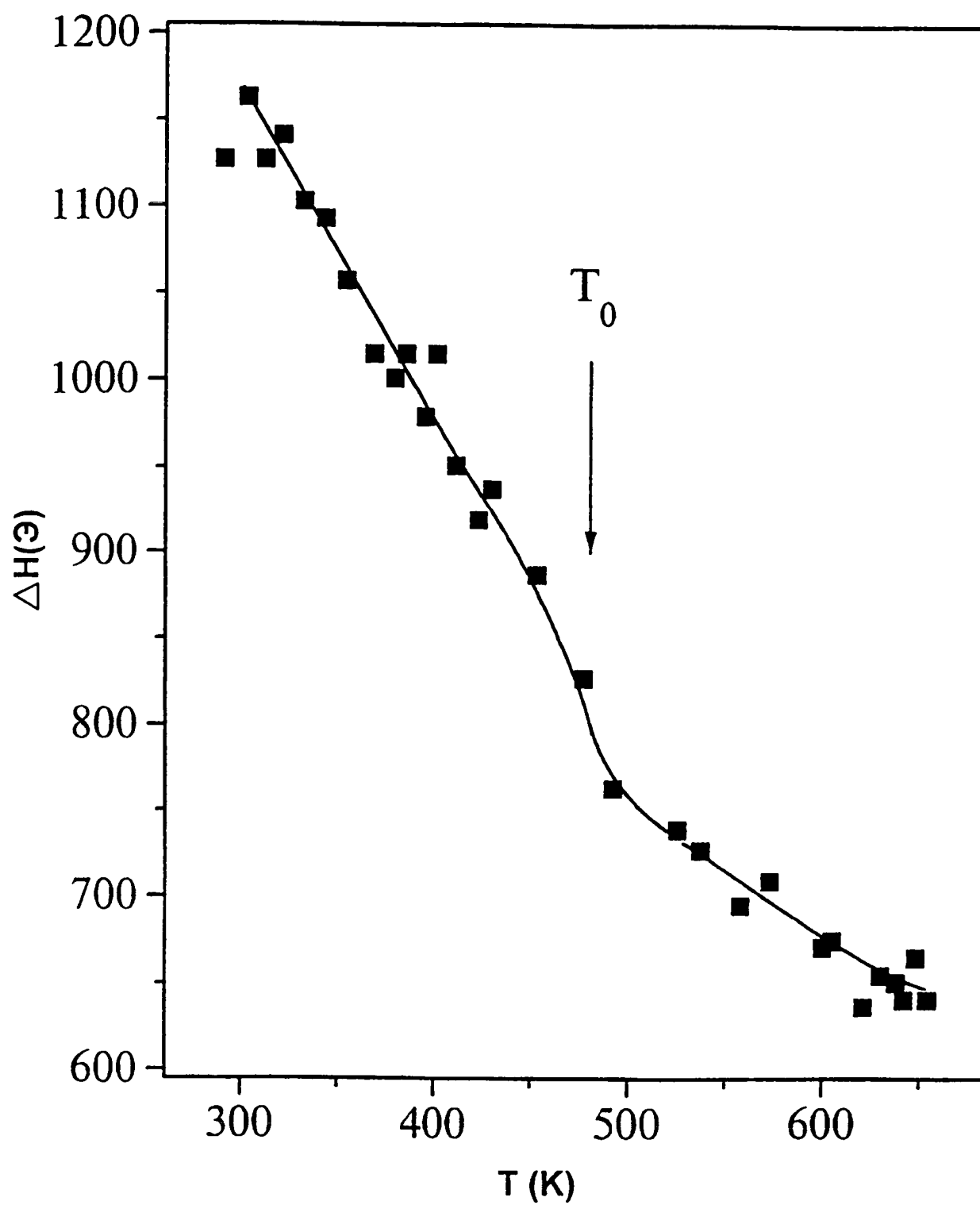
Фиг. 1б



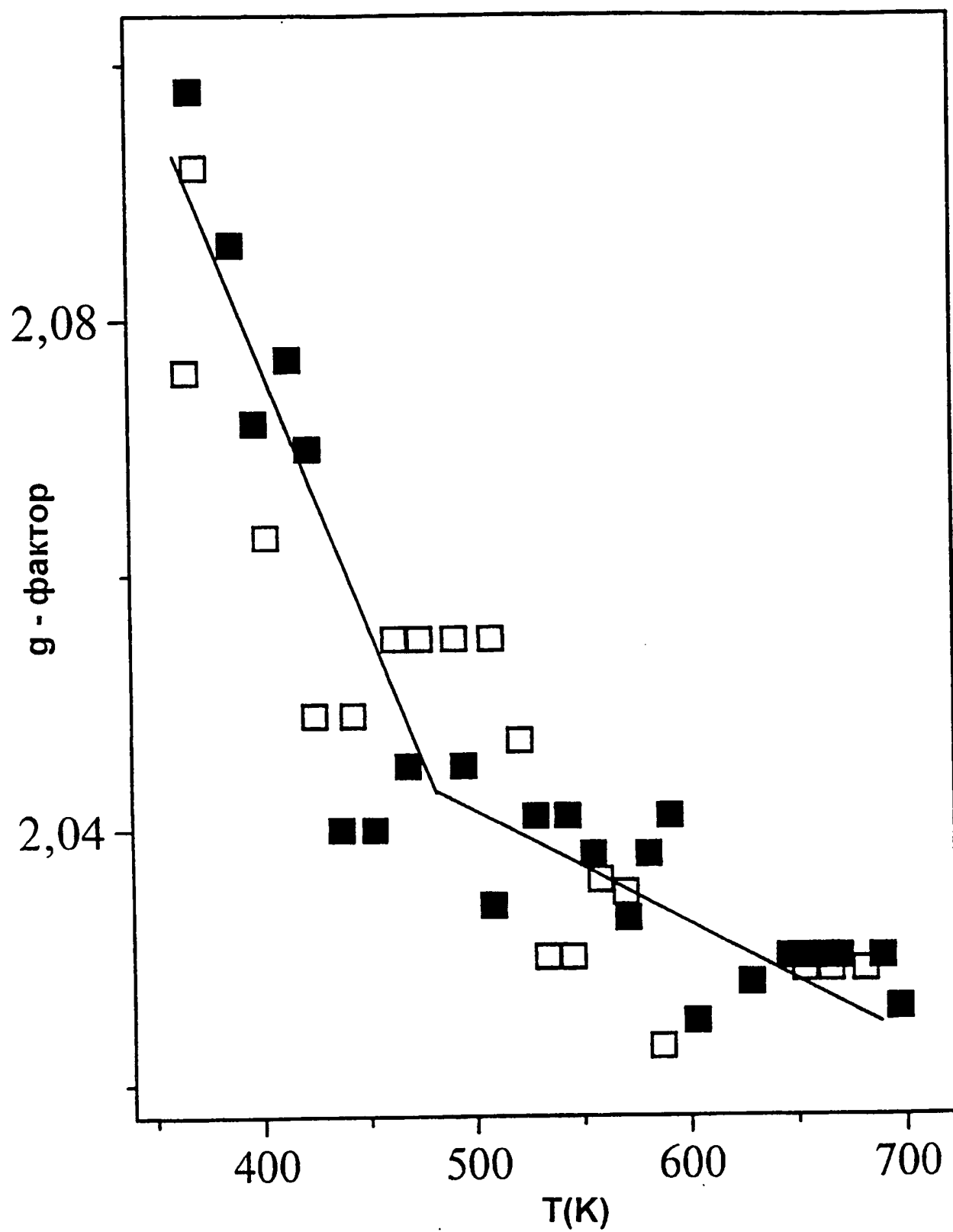
Фиг. 2



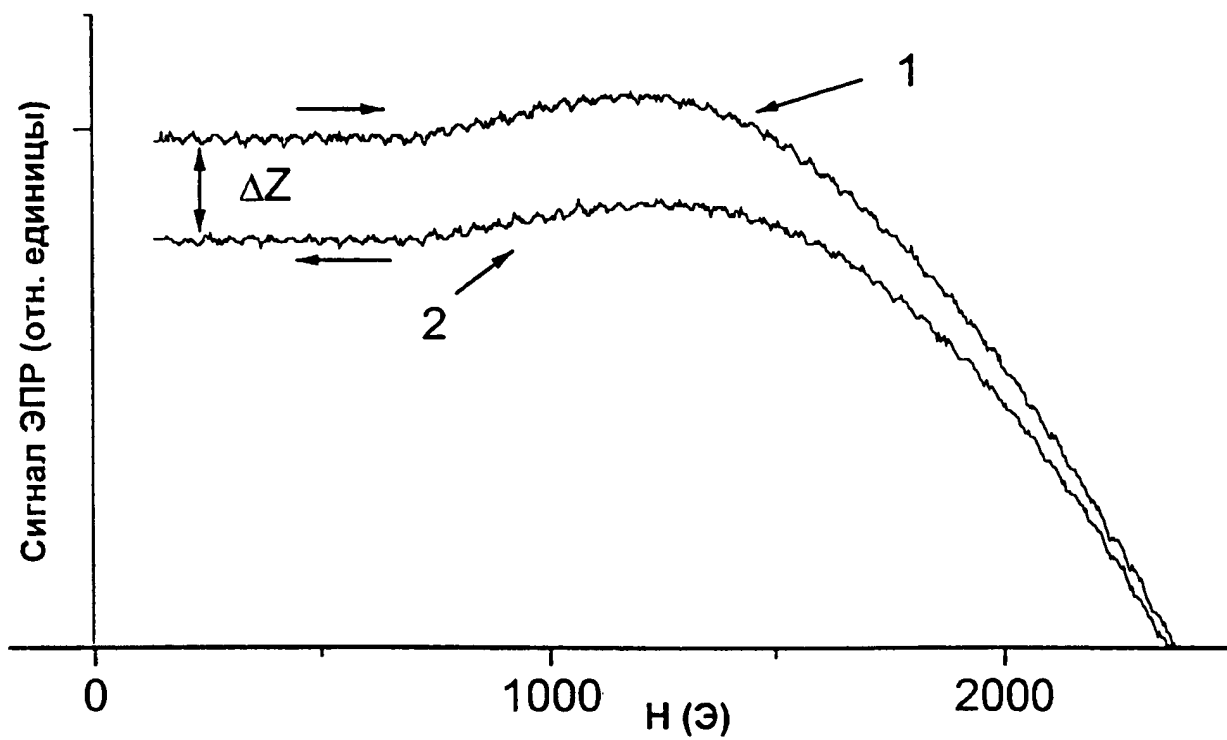
Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/RU 97/00150

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6: H01F 10/10, H01F 41/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6: H01F 10/00, 10/06, 10/08, 10/10, 10/12,
10/18, 10/20, 10/24, 41/14, 41/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A, D	SU 1601644 A1 (VORONEZHISKY GOSUDARSTVENNY UNIVERSITET) 23.10.90	1-5, 6, 9
A	US 4330600 A (SONY CORPORATION) May 18, 1982	1-5, 6, 9
A	WO 88/06154 A1 (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE et al.) 25 aout 1988 (25.08.88)	1-5, 9
A	GB 1384745 A (COMMISSARIAT A L' ENERGIE ATOMIQUE) 19 Feb. 1975	6-9
A	US 3702263 A (INTERNATIONAL BUSINESS MASHINES CORPORATION) Nov. 7, 1972	6-9
A	US 4659605 A (RICHARDSON CHEMICAL COMPANY) Apr. 21, 1987	1, 6, 9
A	US 3793066 A (AGFA-GEVAERT AKTIENGESELLSCHAFT) Feb. 19, 1974	6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 September 1997 (25.09.97)

Date of mailing of the international search report

09 October 1997 (09.10.97)

Name and mailing address of the ISA/
RU

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка №
PCT/RU 97/00150

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:

H01F 10/10, H01F 41/14

Согласно международной патентной классификации (МПК-6)

В. ОБЛАСТИ ПОИСКА:

Проверенный минимум документации (система классификации и индексы) МПК-6:

H01F 10/00, 10/06, 10/08, 10/10, 10/12,
10/18, 10/20, 10/24, 41/14, 41/24

Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки:

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если возможно, поисковые термины):

С. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A,D	SU 1601644 A1 (ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ) 23.10.90	1-5,6,9
A	US 4330600 A (SONY CORPORATION) May 18, 1982	1-5, 6,9
A	WO 88/06154 A1 (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE et al.) 25 aout 1988 (25.08.88)	1-5,9
A	GB 1384745 A (COMMISSARIAT A L' ENERGIE ATOMIQUE) 19 Feb. 1975	6-9
A	US 3702263 A (INTERNATIONAL BUSINESS MASHINES CORPORATION) Nov. 7, 1972	6-9
A	US 4659605 A (RICHARDSON CHEMICAL COMPANY) Apr. 21, 1987	1, 6, 9
A	US 3793066 A (AGFA-GEVAERT AKTIENGESSELLSCHAFT) Feb. 19, 1974	6

☐ последующие документы указаны в продолжении графы С ☐ данные о патентах-аналогах указаны в приложении

* Особые категории ссылочных документов:

"А" документ, определяющий общий уровень техники

"Е" более ранний документ, но опубликованный на дату международной подачи или после нее

"О" документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.

"Р" документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета

"Т" более поздний документ, опубликованный после даты

приоритета и приведенный для понимания изобретения

"Х" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну и изобретательский уровень

"У" документ, порочащий изобретательский уровень в сочетании с одним или несколькими документами той же категории

"&" документ, являющийся патентом-аналогом

Дата действительного завершения международного поиска
25 сентября 1997 (25.09.97)

Дата отправки настоящего отчета о международном поиске
09 октября 1997 (09.10.97)

Наименование и адрес Международного поискового органа:
Всероссийский научно-исследовательский институт государственной патентной экспертизы,
Россия, 121858, Москва, Бережковская наб., 30-1

Факс: 243-3337, телетайп: 114818 ПОДАЧА

Уполномоченное лицо:

В.Псаломщиков

Телефон №: (095)240-5888

Форма PCT/ISA/210 (второй лист) (июль 1992)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.